

B2

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 43 29 431 A 1

⑮ Int. Cl. 5:  
C22C 18/00

⑯ Aktenzeichen: P 43 29 431.6  
⑯ Anmeldetag: 1. 9. 93  
⑯ Offenlegungstag: 10. 3. 94

DE 43 29 431 A 1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

09.09.92 CA 2077796

⑯ Anmelder:

Noranda Inc., Toronto, Ontario, CA

⑯ Vertreter:

Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Seiffert, K.,  
Dipl.-Phys.; Lieke, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 65189 Wiesbaden

⑯ Erfinder:

Huot, Jean-Yves, St-Hubert, Québec, CA; Renaud,  
Richard, Pierrefonds, Québec, CA; Janelle,  
Francois, Pincourt, Québec, CA

⑯ Zinklegierungspulver mit niedrigem Bleigehalt für quecksilberfreie alkalische Batterien

⑯ Quecksilberfreies Zinklegierungspulver mit geringem Gasen in Gegenwart von Eisen bis zu 30 ppm, bestehend aus 0,001 bis 0,1 Gew.-% Blei, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Wismut, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Indium und 0,01 bis 0,1 Gew.-% Aluminium, wobei der Rest aus Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht.

DE 43 29 431 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 94 308 070/641

4/38

**Beschreibung**

Diese Erfindung betrifft Zinklegierungspulver mit niedrigem Bleigehalt für alkalische Batterien mit Quecksilber-Nullgehalt, die sich nach Entladungsgasen, nachfolgend einfach als "Gasen" bezeichnet, als eisenbeständig zeigen.

Die Rolle von Quecksilber bei der Unterdrückung des Gasens (infolge Wasserstoffentwicklung) von Zinkpulvern in alkalischen Batterieelektrolyten ist bekannt. Quecksilber ist jedoch giftig, und es wurde äußerst erwünscht, quecksilberfreie alkalische Batterien zu bekommen.

Die Zugabe von Legierungselementen zu Zink, nämlich von Wismut, Indium, Gallium, Aluminium und anderer Elementen, zur Verminderung der Korrosion quecksilberfreier alkalischer Batterien ist bekannt, wie beispielsweise in der US-Patentschrift 5 082 622 beschrieben. Wie jedoch in der US-Patentschrift 5 108 494 beschrieben ist, hängt das Gasen quecksilberfreier alkalischer Batterien, die aus Zinklegierungspulvern hergestellt sind, stark von dem Eisengehalt des Zinkpulvers ab. Gemäß dem obigen Patent muß der Eisengehalt des zur Herstellung von quecksilberfreien alkalischen Batterien verwendeten Zinkpulvers unter 1 ppm gehalten werden.

Es ist das Ziel der Erfindung, Zinklegierungspulver für quecksilberfreie alkalische Batterien zu liefern, die geringes Gasen selbst in Gegenwart höherer Eisenmengen zeigen.

Die vorliegende Erfindung liefert quecksilberfreie (auch als nichtamalgamierte bezeichnet) Zinklegierungspulver, die durch eine niedrige Gasung in Gegenwart von Eisen bis zu 30 ppm gekennzeichnet sind. Das Zinklegierungspulver gemäß der vorliegenden Erfindung besteht aus 0,001 bis 0,1 Gew.-% Blei, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Wismut, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Indium und 0,01 bis 0,1 Gew.-% Aluminium, wobei der Rest aus Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht.

Der Wismut- oder Indiumgehalt des Zinklegierungspulvers liegt vorzugsweise bei 0,05 bis 0,1 Gew.-%, um so ein Zinklegierungspulver zu erzeugen, das vernachlässigbare Empfindlichkeit gegenüber der Eisenkonzentration bis zu 30 ppm zeigt.

Die Erfindung wird nun beispielhalber unter Bezugnahme auf spezielle Beispiele und die beiliegende Zeichnung beschrieben, die den Eiseneffekt auf das Gasen für verschiedene Zinklegierungspulver erläutert.

Vorversuche haben gezeigt, daß die Zugabe von Wismut oder Indium zu einer Zinklegierung, die 500 ppm Blei und weniger als 5 ppm Eisen enthält, das Gasen steigert, während die Kombination von Wismut und Indium beim Reduzieren des Gasens nicht effizient ist. Nur Aluminium erwies sich als das Gasen vermindern. Das Obige ist durch die folgende Tabelle gezeigt:

Tabelle 1

|    | Nomiale Zusammensetzung (ppm) |     |     | Gasen<br>Mikroliter/g - Tag |
|----|-------------------------------|-----|-----|-----------------------------|
|    | Bi                            | In  | Al  |                             |
| 40 | 0                             | 0   | 0   | 44                          |
|    | 0                             | 0   | 300 | 45                          |
| 45 | 0                             | 500 | 0   | 264                         |
|    | 0                             | 500 | 300 | 60                          |
|    | 500                           | 0   | 0   | 144                         |
| 50 | 500                           | 0   | 300 | 59                          |
|    | 500                           | 500 | 0   | 208                         |
|    | 500                           | 500 | 300 | 18                          |
| 55 |                               |     |     |                             |

Es wurde auch gefunden, daß eine Verminderung des Verunreinigungsgehaltes, wie von Antimon, nicht ausreicht, ein Gasen regulärer Blei-Zink-Legierungen (Blei mit 500 ppm) zu unterdrücken, es sei denn, daß das Eisen auch auf den niedrigsten Wert (1 ppm) herabgesetzt wird. In der Tat wurde eine lineare Beziehung zwischen dem Gasen regulärer Blei-Zink-Legierungen und dem entsprechenden Eisengehalt gefunden. Die Empfindlichkeit erwies sich als 20 µl/g - Tag je ppm.

Es wurde nun gemäß der vorliegenden Erfindung überraschenderweise gefunden, daß das Problem einer Empfindlichkeit von Zinkpulver gegen Eisenverunreinigung gelöst werden kann, indem man zu einem Zinkpulver mit niedrigem Bleigehalt spezielle Kombinationen von Bi, In und Al zusetzt.

Das Folgende beschreibt die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Die erforderlichen Legierungen wurden durch Zugabe der betreffenden Legierungselemente in ihrer metallischen Form zu geschmolzenem Zink hergestellt. Die geschmolzenen Legierungen wurden in Pulver unter Verwendung von Niederdruck-Trockenkluftzerstäubung umgewandelt. Das erhaltene Produkt wurde nicht gesiebt.

## Beispiele 1 bis 4

Zink mit einem Gehalt von 250 ppm Blei wurde mit Wismut, Indium und Aluminium legiert. Das Ausgangsmaterial war ein Zinkbarren mit einem Eisengehalt von etwa 2 ppm. Eisen wurde nach und nach zugegeben, indem Stahl in geschmolzenem Zink gelöst wurde.

Wie in Tabelle II gezeigt ist, zeigen Bi—In—Al-Zinklegierungen mit einem Gehalt von 250 ppm Blei und mehr als 200 ppm Indium und/oder Wismut starke Widerstandsfähigkeit gegen Eisenverunreinigung. Im Vergleich dazu zeigt ein Blei (250 ppm)-Zinkpulver mit einem Gehalt von weniger als 5 ppm Eisen ein Gasen von 130 µl/g — Tag.

Tabelle 2

| Zugesetzte Elemente |                 |                 |                    |                | Gasen      |    |
|---------------------|-----------------|-----------------|--------------------|----------------|------------|----|
| Blei<br>(ppm)       | Wismut<br>(ppm) | Indium<br>(ppm) | Aluminium<br>(ppm) | Eisen<br>(ppm) | µm/l - Tag |    |
| 250                 | 200             | 200             | 600                | 3              | 46         | 10 |
|                     |                 |                 |                    | 13             | 67         | 5  |
|                     |                 |                 |                    | 26             | 153        | 15 |
| 250                 | 500             | 200             | 300                | 5              | 33         | 20 |
|                     |                 |                 |                    | 7              | 41         | 25 |
|                     |                 |                 |                    | 11             | 66         | 30 |
| 250                 | 200             | 500             | 300                | 2              | 34         | 35 |
|                     |                 |                 |                    | 9              | 20         | 40 |
|                     |                 |                 |                    | 20             | 40         | 45 |
| 250                 | 500             | 500             | 600                | 4              | 33         | 50 |
|                     |                 |                 |                    | 8              | 28         | 55 |
|                     |                 |                 |                    | 18             | 37         | 60 |

## Beispiele 5 bis 8

Zink mit einem Gehalt von weniger als 25 ppm Blei wurde mit Wismut, Indium und Aluminium legiert. Das Ausgangsmaterial war ein Zinkbarren mit einem Eisengehalt geringer als 2 ppm. Eisen wurde nach und nach durch Auflösen von Stahl in geschmolzenem Zink zugegeben.

Wie in Tabelle 3 gezeigt, zeigen Bi—In—Al-Zinklegierungen mit einem Gehalt von weniger als 25 ppm Blei und mehr als 200 ppm Indium oder/und Wismut eine starke Widerstandsfähigkeit gegen Eisenverunreinigung. Im Vergleich dazu beträgt das Gasen von Zinkpulver, welches kein Legierungselement und weniger als 5 ppm Eisen enthält, etwa 400 µl/g — Tag.

Tabelle 3

|    | <b>Zugesetzte Elemente</b>  |                               |                               |                                  | <b>Gasen</b>                 |                   |
|----|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------|
|    | <b>Blei</b><br><b>(ppm)</b> | <b>Wismut</b><br><b>(ppm)</b> | <b>Indium</b><br><b>(ppm)</b> | <b>Aluminium</b><br><b>(ppm)</b> | <b>Eisen</b><br><b>(ppm)</b> | <b>µm/l - Tag</b> |
| 5  | <25                         | 200                           | 200                           | 300                              | 5                            | 42                |
| 10 |                             |                               |                               |                                  | 17                           | 93                |
| 15 | <25                         | 500                           | 200                           | 600                              | 6                            | 249               |
| 20 |                             |                               |                               |                                  | 6                            | 64                |
| 25 | <25                         | 200                           | 500                           | 600                              | 12                           | 68                |
| 30 |                             |                               |                               |                                  | 3                            | 66                |
|    |                             |                               |                               |                                  | 10                           | 72                |
|    |                             |                               |                               |                                  | 19                           | 50                |
|    | <25                         | 500                           | 500                           | 300                              | 4                            | 78                |
|    |                             |                               |                               |                                  | 13                           | 63                |
|    |                             |                               |                               |                                  | 24                           | 35                |
|    |                             |                               |                               |                                  |                              | 70                |

Eine graphische Darstellung, die die Wirkung der Eisenzusammensetzung in Zinklegierungspulver auf das Gasen zeigt, findet sich in der beigefügten Zeichnung. Alle in den Beispielen 1 bis 8 oben beschriebenen Legierungen sind aufgezeichnet. Die Abhängigkeit von regulärem Blei-Zink-Pulver auf Eisenverunreinigung ist auch durch eine gestrichelte Linie gezeigt.

## Patentansprüche

1. Quecksilberfreies Zinklegierungspulver mit geringem Gasen in Gegenwart von Eisen bis zu 30 ppm, dadurch gekennzeichnet daß es aus 0,001 bis 0,1 Gew.-% Blei, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Wismut, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Indium und 0,01 bis 0,1 Gew.-% Aluminium besteht, wobei der Rest aus Zink und unvermeidbaren Verunreinigungen besteht.
2. Quecksilberfreies Zinklegierungspulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,05 bis 0,1 Gew.-% Wismut enthält und eine vernachlässigbare Empfindlichkeit gegen Eisenkonzentrationen bis zu 30 ppm zeigt.
3. Quecksilberfreies Zinklegierungspulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,05 bis 0,1 Gew.-% Indium enthält und eine vernachlässigbare Empfindlichkeit gegen Eisenkonzentrationen bis zu 30 ppm zeigt.

50 Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

**- Leerseite -**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

